

Title	Electric double layer structure in ionic liquids studied using molecular dynamics simulations and interface-selective experimental techniques(Abstract_要旨)
Author(s)	Katakura, Seiji
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2020-03-23
URL	https://doi.org/10.14989/doctor.k22458
Right	学位規則第9条第2項により要約公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

京都大学	博士（工学）	氏名	片倉 誠士
論文題目	Electric double layer structure in ionic liquids studied using molecular dynamics simulations and interface-selective experimental techniques (分子動力学シミュレーションおよび界面選択的な実験手法を用いたイオン液体の電気二重層構造の研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、分子動力学シミュレーション (MD) および界面選択的な実験手法を用いて、イオン液体 (IL) が界面で形成する電気二重層 (EDL) 構造の解明に取り組んだ研究の成果をまとめたものであり、序論、本論 5 章、および結論で構成されている。</p> <p>第 1 章では、四級アンモニウム系 IL (QaIL) について、その気液界面構造を MD によって解明している。イミダゾリウム系 IL を用いてきた多くの先行研究とは異なる視点として、複数のアルキル基を持つことができ構造設計自由度の高い Qa カチオンに着目し、Qa カチオンの長鎖アルキル基 (ブチル基) とメチル基を系統立てて置換することで、Qa カチオンが有するブチル基の数 (k) が界面構造にどのように影響するかを調べている。k が増えるほどカチオンのサイズは大きくなるにもかかわらず、直感に反して界面層が薄くなることを見出し、その原因は、連続相を占めるイオンの極性部位と分散相となる非極性部位との関係がkの増加により逆転するためであることを明らかにしている。また、界面近傍の Qa カチオンはイミダゾリウムカチオンと同様、気相方向にブチル基を向けるような配向をとること、そしてその配向性は$k=1$で顕著で、$k=2$以上では急激に低下するものの、高い対称性を有する$k=4$の場合であっても同様の配向性が存在することを明らかにしている。</p> <p>第 2 章では、$k=3$ の QaIL に注目し、電極界面で形成される EDL 構造および微分容量 C_d の電位依存性を MD により詳細に明らかにしている。界面第一層の組成をカチオンとアニオンの極性部位およびカチオンのブチル基の面密度に基づき評価したところ、負電位で界面第一層がブチル基で飽和しているにもかかわらず、さらに電位を負にするとカチオンの極性部位の数が増加する電位領域の存在が認められている (領域 II)。ブチル基の配向解析から、領域 II では電位が負になるほど Qa カチオンの lying から standing への配向変化が進行することを明らかにしている。standing 配向は IL バルク中のイオンの並進エントロピーの観点からは好ましくないことから、静電エネルギーが大きい電位領域までは lying 配向が優先的になったと考察している。C_d の電位依存性は IL に特徴的な Camel 型で、IL の EDL の理論モデルのひとつである格子ガスモデルをフィッティングさせることで概ね再現可能であることを示している。しかし、負電位においては MD による C_d はフィッティング曲線よりも低下が抑制されているおり、理論で考慮されていないカチオンの配向変化が C_d の電位依存性に大きな影響を与えていることを明らかにしている。</p> <p>第 3 章では、電極界面で形成される EDL 構造および微分容量 C_d の電位依存性が k によってどのように変化するか明らかにしている。界面第一層において、k を大きくする (カチオンが大きい) ほど、よりゼロ電荷電位 (pzc) に近い電位でカチオンによる飽和が起こることを示している。ブチル基の配向解析においては、$k=1\sim3$ の場合は第 2 章と同様、pzc から負電位になるにつれて lying 配向が増加し、その後、standing 配向が増加する一方で、$k=4$ の場合はその高い対称性から配向を変</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	片倉 誠士
<p>化させないことを明らかにしている。すべての k において C_d は IL に特徴的な Camel 型を示したが、それらのカチオンサイズの違いにもかかわらず、C_d は pzc で同程度の値となり、Debye 長で見積もられるよりも差が小さかったことから、界面第一層において Qa カチオンがその極性部位を電極方向に向けて配向し、その配向により C_d の値が決定づけられていることを明らかにしている。アニオンが支配的である正電位ではすべての k で C_d は概ね一致した一方で、Qa カチオンが支配的である負電位では k が大きいほど小さい C_d を示すことを明らかにしている。第2章同様、格子ガスモデルの理論曲線は領域 II より負電位で MD を下回り、配向変化が最も著しい $k = 1$ でその乖離が最も大きいことから、カチオンの配向変化がこの乖離の主な原因であると結論付けている。配向変化のない $k = 4$ でも依然として乖離がみられることから、カチオンが界面第一層で高密度化する寄与もあることが示唆されている。</p> <p>第4章では、懸滴法を用いて、第3章で用いた QaIL の中から2種類の QaIL ($k = 1, 3$) について、Hg との界面における電気毛管曲線を測定し、電位摂動による影響を受けない静的な C_d を実験的に評価している。静的な C_d は理論や MD と直接比較が可能であり、同じ IL で理論・MD・実験からの C_d を比較した初めての例である。C_d が最大を示す電位は $k = 3$ では pzc より正、$k = 1$ では負であったことから、カチオンとアニオンの相対的なイオンサイズの違いがその決定要因であることを明らかにしている。実験的に得られた $k = 3$ の C_d -電位プロットは第2章の MD と類似した形状を示すものの、C_d および電位のスケールに違いが認められている。MD が電位を3倍過剰に見積もっていると仮定すると、この違いは C_d および電位の両方で解消されることを明らかにしている。IL の MD において、電位の見積もりの方法を見直すことで、EDL 構造および C_d の電位依存性を精度よく予測できる可能性を提起している。</p> <p>第5章では、疎水性 IL 水界面の X 線反射率測定 (XR) により、IL の EDL 構造を調べている。XR で得られた電子密度分布は、界面の IL 側が負に帯電する電位において、アニオンリッチな第一層が形成されるだけでなく、カチオンリッチな第二層も形成されることが明瞭に示されている。このような交互層形成は第一層が過剰に対イオンを保有している 'overscreening' 状態であることを意味し、IL が従来の希薄電解質溶液系の理論 (Gouy-Chapman 理論) の範疇を超えた EDL 構造を形成することを明らかにしている。負電位では、正電位ほど明瞭ではないものの、カチオンリッチな第一層とアニオンリッチな第二層の形成が示唆されたことから、界面電位制御によりイオン多層構造の分極が逆転することを実験的に裏付けている。修正 Poisson 式を用いた交互層モデルで IL 相を、従来の Gouy-Chapman-Stern モデルで水相を記述してモデル計算を行い、XR により得られた交互層との比較を行った結果、交互層モデルのさらなる発展形としてイオンサイズと静電相関長を異なるパラメータで記述することが必要であることを提唱している。</p>			

氏 名	片倉 誠士
-----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、分子動力学シミュレーションおよび界面選択的な実験手法を用いて、イオン液体が界面で形成する電気二重層構造の解明に取り組んだ研究の成果をまとめたものであり、序論および5つの章で構成されている。

第1章、第2章および第3章では、四級アンモニウム系イオン液体が複数のアルキル基を有することに着目し、分子動力学シミュレーションを用いて液体表面構造や電極界面構造を分子レベルで調べている。液体表面構造においては、イオン液体カチオンの長鎖アルキル基の数を変えることで表面構造が表面層厚さやイオン配向の点で大きく変化することを明らかにしている。また、電極界面では複数のアルキル基の存在が電極上のイオン配向の自由度を大きく変化させることから、電極上の組成や電気二重層容量の電位依存性に対して、長鎖アルキル基の数が大きく影響することを見出している。

第4章と第5章では、イオン液体の電気二重層構造を界面選択的な実験手法により明らかにしている。まず、水銀吊り下げ電極を用いた電気二重層容量の測定では、分子動力学シミュレーションの予測値や理論曲線が実験値と一定の精度で定性的に一致することを示している。また、X線反射率法を用いた実験では、疎水性イオン液体と水の界面に着目して界面法線方向の電子密度分布を電位制御下で測定し、イオン多層構造がゼロ電荷電位をまたいで電位を変化させることによって分極反転することを実験的に明らかにしている。さらに提唱されているイオン液体の電気二重層の理論モデルをX線反射率法の実験結果と定量的に比較し、理論モデルのさらなる発展の可能性を示している。

以上、本論文では、イオン液体の電気二重層構造をシミュレーションおよび実験の双方を利用して分子レベルで明らかにすることに成功している。また、イオンの構造や電位制御により電気二重層構造が制御可能であることを示すとともに、提唱されている理論モデルとの比較に基づき、理論では無視されているものの現実においては重要となる要素の提案を行っている。これらの成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容の要約したものとすることを認める。